

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 3 1 0 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 3 1 0 8]

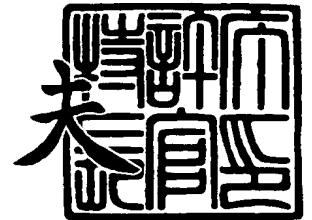
出 願 人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 9 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P020588

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09F 19/12
B42D 15/00
G02B 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 石田 忠宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 水上 文彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像表示媒体、及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色層を有する媒体に、前記着色層に重ねてレリーフホログラム又は回折格子が複数のドットで形成された画像表示媒体において、前記ドットの面積が $0.0001 \sim 0.09 \text{ mm}^2$ であり、レリーフホログラム又は回折格子が反射層を有し、あるドットの回折方向が少なくとも 1 つの近隣の他のドットと異なることを特徴とする画像表示媒体。

【請求項 2】 上記複数のドットは、面積の異なるドットが混在していることを特徴とする請求項 1 に記載の画像表示媒体。

【請求項 3】 上記複数のドットは、ドット密度が勾配を有することを特徴とする請求項 1 に記載の画像表示媒体。

【請求項 4】 少なくとも着色層を有する媒体上に、前記着色層に重ねて、基材、レリーフ形成層の電離放射線硬化樹脂と実質的に同じ電離放射線硬化樹脂と熱可塑性樹脂からなる剥離層、レリーフホログラム又は回折格子のレリーフが形成された電離放射線硬化樹脂からなるレリーフ形成層、反射層、及び接着層が順次積層されている転写箔リボンを用いて、サーマルヘッドで複数のドットを転写した画像表示媒体の製造方法において、前記ドットの面積が $0.0001 \sim 0.09 \text{ mm}^2$ であり、あるドットの回折方向が少なくとも 1 つの近隣の他のドットと異なることを特徴とする画像表示媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像表示媒体に関し、さらに詳しくは転写箔を用いてサーマルヘッドで複数のドットを転写させることで、ラメ効果を発現する画像表示媒体、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

(技術の概要、背景) 従来、ホログラム、回折格子などのレリーフ構造を有す

る転写箔は、特異な装飾像や立体像を表現でき、また、これらホログラムや回折格子は高度な製造技術を要し、容易に製造できないことから、偽造防止として利用している。例えば、クレジットカード、IDカード、プリペイドカード等のカード類、カラーコピーで再現出来ないために商品券、小切手、手形、株券、入場券、各種証明書等の紙券類、に転写して利用されている。さらに、その特異な意匠性から、包装材、書籍、パンフレット、POP等への利用も少なくない。

これらホログラム、回折格子などのレリーフ構造を物品に貼着するの手段として、転写箔を用いて転写印刷する方法が、知られている。該転写箔は、基材上に剥離層、ホログラムや回折格子などのパターンが形成されたレリーフ形成層、反射層、接着層を順次積層してなるものである。該転写箔の転写印刷する方法としては、ホットスタンプ（箔押とも呼ばれる）、又は加熱ロールによる加熱転写が一般的である。該加熱転写は、金属の加熱された刻印又はロールと、被転写体の間に転写箔を配置し、転写箔を刻印又はロールで被転写体に押圧した後に、基材を剥離する。しかしながら、ホットスタンプ、又は加熱ロールによる転写法では、数mm角以下の微細な面積のドットや、近接したドットを転写することは極めて難しいという問題点がある。このような微細なパターンを形成する手段としてはエッチングが挙げられるが、工数が多く、時間と費用がかかるという問題がある。

【0003】

（先行技術）近年、微細な面積のドットや、近接したドットを転写により簡便に表現できるサーマルヘッドを用いたサーマルプリンタが上市されて、熱溶解型、又は染料昇華転写型のインクリボンが用いられてきている。該サーマルヘッドを用いてドット状に転写する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、この発明ではドット面積がある大きさ以上に限定されているため極微細なパターンを表現することが、如何に難しいかを示している。また、従来の転写箔では、サーマルヘッドの瞬間的な熱の加熱における熱感度が低いので、プリント速度が著しく遅く、さらに、被転写体へ転写したドットが欠けたり、ドット間の箔被膜が残った所謂バリが発生するという欠点がある。

さらに、回折方向の異なる複数の転写箔を用いて、該転写箔を何層にも重ねて

転写することで、キラキラさせる方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、複数の転写箔を必要とし、複数回の転写作業を行わなければならない、また、従来の転写箔では、バリや欠けのない微細なドットの転写は極めて困難であるという欠点がある。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-227368号公報

【特許文献2】

特開平2001-315472号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明はこのような問題点を解消するためになされたものである。その目的は、レリーフホログラム又は回折格子を微細な複数のドットで転写することにより媒体上の画像や模様などの着色層と相乗して、ラメ効果などの特異な装飾効果を発現する画像表示媒体、及びその製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、請求項1の発明に係わる画像表示媒体は、少なくとも着色層を有する媒体に、前記着色層に重ねてレリーフホログラム又は回折格子が複数のドットで形成された画像表示媒体において、前記ドットの面積が0.0001～0.09mm²であり、レリーフホログラム又は回折格子が反射層を有し、あるドットの回折方向が少なくとも1つの近隣の他のドットと異なるようにしたものである。本発明によれば、媒体上の画像や模様などの着色層と相乗して、特異な装飾効果を発現する画像表示媒体が提供される。

請求項2の発明に係わる画像表示媒体は、上記複数のドットは、面積の異なるドットが混在しているように、請求項3の発明に係わる画像表示媒体は、上記複数のドットは、ドット密度が勾配を有するようにしたものである。本発明によれば、媒体上の模様や写真の輪郭を、ハートマークとしたり、グラデーションとしたり、ドットの並び方や組み合わせ方により種々の形状にしたりして、意匠性の高

いラメ効果などを発現する画像表示媒体が提供される。

、請求項 4 の発明に係わる画像表示媒体の製造方法は、少なくとも着色層を有する媒体上に、前記着色層に重ねて、基材、レリーフ形成層の電離放射線硬化樹脂と実質的に同じ電離放射線硬化樹脂と熱可塑性樹脂からなる剥離層、レリーフホログラム又は回折格子のレリーフが形成された電離放射線硬化樹脂からなるレリーフ形成層、反射層、及び接着層が順次積層されている転写箔リボンを用いて、サーマルヘッドで複数のドットを転写した画像表示媒体の製造方法において、前記ドットの面積が $0.0001 \sim 0.09 \text{ mm}^2$ であり、あるドットの回折方向が少なくとも 1 つの近隣の他のドットと異なるようにしたものである。本発明によれば、媒体上の画像や模様などの着色層と相乗して、ラメ効果などの特異な装飾効果を発現する画像表示媒体の製造方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の実施態様について、図を参照しながら、詳細に説明する。

図 1 は、本発明の 1 実施例を示す画像表示媒体の模式的な平面図及び断面図である。

図 2 は、本発明の 1 実施例を示す画像表示媒体の模式的な断面図である。

図 3 は、本発明の 1 実施例を示す画像表示媒体の模式的な断面図である。

（全体の構成）図 1 は本発明の画像表示媒体の 1 実施例を示し、図 1（A）は平面図、図 1（B）は A A 線の断面図である。画像表示媒体 105 は、媒体 100 の一方の面に、着色層 103 が設けられ、該着色層 103 へ複数のドット 101 が設けられている。着色層 103 及びドット 101 は、少なくとも一方の面がよく、他の面のみ、両面でもよい。

（画像表示媒体）着色層 103 に対するドット 101 の位置は、着色層 103 がある場合には、着色層 103 の上又は下でも、或いは上下両面にあってもよい。図 1 では着色層 103 の上にあり、図 2 では着色層 103 の下に設けられている。さらに、図 3 のように、着色層 103 A の上にドット 101 A の設け、該ドット 101 A 上へさらに着色層 103 B のを設け、該着色層 103 B 上にドット 101 B を設けてもよい。この場合の着色層 103 B は、少なくとも 1 部を透明

色とすればよい。

【0008】

着色層 103 は、全面同色でも、部分的に異なる複数の色でも、白地でもよい。また、透明や半透明でも、着色された媒体でも、それらの組合わせでもよい。或いは、着色層が文字、記号、写真、イラスト、模様などの画像、及びそれらの組合わせでもよい。特に文字、記号、写真、イラスト、模様などの画像へ、本発明の複数のドットと、一定の関係を持たせれば、さらに意匠性を高められて好適である。図 3 の着色層 103 A は、異なる色、又は文字、記号、写真、イラスト、模様などの異なる画像を例示している。

【0009】

媒体 100 としては、少なくとも 1 部に印刷又は転写が可能な表面を有し、一定の平面状態を保てる程度の厚みがあればよく、用途に応じて種々の材料が適用できる。例えば、一般的には、上質紙、コート紙、板紙段ボール等の紙類、合成紙、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン 6 などのポリアミド系樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂、ポリメタアクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレンなどのスチレン系樹脂、セロファンなどのセルロース系フィルム、などがあり、表面平滑性の高いものが望ましい（ベック平滑度計 1000 秒以上）。

【0010】

（媒体）該媒体は、着色層 103 の形成に先立って着色層 103 面へ、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレイム処理、プライマー（アンカーコート、接着促進剤、易接着剤とも呼ばれる）塗布処理、予熱処理、除塵埃処理などの易接着処理を行ってもよい。該媒体は、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を加えても良い。

【0011】

（着色層）着色層 103 としては、インキ、塗料、塗液を、公知の印刷法、コーティング法などで印刷又は塗布し、必要に応じて乾燥すればよい。コーティング法としては、例えば、ロールコート、リバースロールコート、トランスファー

ロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、キスコート、コンマコート、ロッドコート、ブレードコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ナイフコート、スクイズコート、エアードクターコート、エアナイフコート、ダイコート、リップコート、カーテンコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、キャストコート、含浸コートなどが適用できる。

【0012】

印刷法としては、例えば、平版印刷、凹版印刷、凸版印刷、孔版印刷の基本印刷法、および、それらの応用印刷法が適用できる。応用印刷法としては、フレキシソ印刷、樹脂凸版印刷、グラビアオフセット印刷、タコ印刷などや、インクジェット印刷、転写箔を用いる転写印刷、熱溶融または昇華型インキリボンを用いる転写印刷、静電印刷などが適用できる。また、技法では、インキを紫外線で硬化する紫外線（UV）硬化印刷、インキを高温で硬化する焼き付け印刷、湿し水を用いない水なしオフセット印刷、などがある。

【0013】

凸版印刷、平版印刷、凹版印刷、孔版印刷、またはインクジェット印刷に使用する印刷インキは、少なくともビヒクルと着色料とを含み、その粘度は、0.1～3000ポアズが好ましい。着色料は、無機顔料、有機顔料のうち1種類以上を含有する。着色料を含まない保護用インキ（オーバープリントインキ、OPニス、OPとも呼ばれる）もある。

【0014】

ビヒクルとしては、乾燥油、合成樹脂、天然樹脂、繊維系、ゴム誘導体のうち1種類以上が適用できる。乾燥油としては、亜麻仁油、シナキリ油、エノ油、大豆油、魚油、脱水ヒマシ油、スチレン化油、ビニルトルエン化油、マレイン油などがある。天然樹脂としては、ウッドロジン、重合ロジン、石灰硬化ロジン、亜鉛硬化ロジン、ロジンエステル、セラックなどがある。合成樹脂としては、フェノール樹脂、変性アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、コールタールピッチ、ステアリンピッチなどがある。繊維系としては、ニトロセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、などがある。ゴム誘導体としては、環化ゴム、塩化ゴムなどがある。

【 0 0 1 5 】

該インキ組成物には、必要に応じて、充填剤、可塑剤、分散剤、潤滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、防黴剤、などの添加剤を、適宜加えても良い。

これらの組成物を、分散・混練して、また、必要に応じて、溶剤で固形分量や粘度を調整して、インキ組成物とする。該インキを、前記印刷法で印刷して、乾燥し、必要に応じて、温度 3 0 ℃～7 0 ℃で適宜エージング、または、電離放射線（紫外線、電子線）を照射して、形成すれば良い。

【 0 0 1 6 】

（プリンタ）ドット 1 0 1 を形成（転写）するプリンタとしては、サーマルプリンタ（熱転写プリンタともいう）が適用できる。該サーマルプリンタは、熱昇華性染料インキ層を設けた熱転写記録媒体（インクリボンと称す）又は熱溶融性インキ層を設けた熱転写記録媒体（インクリボンと称す）を用いるサーマルプリンタである。該サーマルプリンタは、感熱印字ヘッド（サーマルヘッド、プリンタヘッドともいう）とプラテンローラとが対向し、これらの間にインクリボンと必要に応じて受像層を設けた媒体とが挟持されている。これらは、回転するプラテンローラによって、サーマルヘッドに押し付けられて、回転に応じて走行する。インクリボンのインキ層と被転写体とが相対している。

【 0 0 1 7 】

（サーマルヘッド）そして、サーマルヘッドの画像に応じた発熱素子が発熱して、選択的に加熱されたインクリボン中のインキが、被転写体にドット状に転写され、所定の画像が熱転写記録（印字、印画）される。該印画の方式にはシリアル方式とライン方式がある。シリアル方式は、被転写体の走行方向と直角の方向にサーマルヘッドが走査されて、1 行毎に印画される。ライン方式は、走行方向と直角の方向に列状で複数の発熱素子群を有するライン型サーマルヘッドを用いて、該ライン型サーマルヘッドを被転写体の走行方向に沿って固定し、印画動作（インクリボンと被転写体とが走行）しながら、所定の発熱素子だけを発熱させて、幅方向全面に画像が印画される。

【 0 0 1 8 】

発熱素子体としては、レーザヒートモード熱ヘッド・光熱記録ヘッド・サーマ

ルヘッドなどある。レーザヒートモード熱ヘッドは、レーザ光源から画像信号に応じたレーザ光を透明支持体を介して、インクリボンへ照射し、このレーザを吸収したインクリボンが発熱して、該インクリボンのインキが被転写体に転写転移することにより、画像が印画される。光熱記録ヘッドは、光照射により導電化して発熱する光導電層と発熱層の2層構造、または光導電発熱層の1層からなる光導電発熱層と、該光導電発熱層を挟むように配設され、かつ所定の電圧が印加される一対の電極層とから基本的に構成されるヘッドで、光源からレーザ光などを画像信号に応じて光照射し、この光照射された部位の光導電発熱層における発熱層または光導電発熱層が発熱して、インクリボンのインキを被転写体に転写することにより、画像を印画する。

【0019】

最も一般的なサーマルヘッドは、画像信号に応じてドット状の発熱素子が発熱させて、インクリボンのインキ（染料又は又は熱溶解性インキ）を被転写体に転写することにより、画像を印字、印画するものである。本発明ではいずれのサーマルヘッドでもよく、該サーマルヘッドの好ましい解像度は、100 dpi 以上の解像度を持つ高精細型サーマルヘッドが適用でき、さらに好ましくは、300 dpi 以上である。また、サーマルプリント時に、ドットへの印字エネルギーを階調とし、1～100%の範囲で負荷することで、該プリンタの1ドットの面積より小さいドット面積を転写することができる。例えば、600 dpi のサーマルプリンタの1ドットは0.0016 mm²であるが、ドットへ負荷する印字エネルギーを減ずることで、1ドットより小さな0.0001 mm²の微細なドットを転写させることができる。このように、サーマルヘッドの種類は転写される媒体の大きさによって最適化される。従来、レリーフホログラム又は回折格子のレリーフが形成された転写箔を用いて、サーマルヘッドで微細なドットを転写（印字）した媒体は、種々検討されてきた。しかしながら、転写適性の悪さから実用にはほど遠かった。本発明は、転写箔をサーマルヘッドでこれまでにない微細なドットで転写（印字）した、安定して実用化することのできる画像表示媒体である。

【0020】

(インクリボン) 本発明に使用するインクリボンとしては、少なくとも基材へ、必要に応じて剥離層、レリーフ形成層、反射層、接着層を順次積層されている転写箔が適用できる。該転写箔は基材／レリーフ形成層の電離放射線硬化樹脂と実質的に同じ電離放射線硬化樹脂を主成分とする剥離層／レリーフホログラム又は回折格子のレリーフが形成された電離放射線硬化樹脂からなるレリーフ形成層／反射層／接着層、又は、基材／レリーフホログラム又は回折格子のレリーフが形成された電離放射線硬化樹脂からなるレリーフ形成層／反射層／接着層、順次積層されている転写箔が適用できる。

【0021】

該転写箔について、図面を参照して詳細に説明する。

図4は、本発明の1実施例を示す転写箔の模式的な断面図である。

図5は、本発明の1実施例を示す転写箔の模式的な断面図である。

図6は、本発明の1実施例を示す転写箔の模式的な断面図である。

(転写箔) 本発明に用いる転写箔1は、基材11の一方の面へ、剥離層13、レリーフ形成層15、反射層17、接着層19を設けたものである。接着層19は被転写体へ設けてもよく必須ではないが、通常、転写箔へ設けるので、説明は接着層19を設けた形で説明する。また、後述するように、図6に図示する基材11の他方の面へ保護層21を設けてもよく、基材の種類によっては図5に図示する剥離層13を設けずレリーフ形成層15に剥離層機能を併せ持たせてもよい。

【0022】

(転写箔の基材) 基材11としては、サーマルヘッドの熱に耐える耐熱性、機械的強度、製造に耐える機械的強度、耐溶剤性などがあれば、用途に応じて種々の材料が適用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート・ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレンナフタレート・ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合体・テレフタル酸-シクロヘキサジメタノール-エチレングリコール共重合体・ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンナフタレートの共押し出しフィルムなどのポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂、アクリル系樹脂、イミド系樹脂、ポリアリレートなどの

エンジニアリング樹脂、ポリカーボネート、セロファンなどのセルロース系フィルム、などがある。

【0023】

該基材は、これら樹脂を主成分とする共重合樹脂、または、混合体（アロイを含む）、若しくは複数層からなる積層体であっても良い。また、該基材は、延伸フィルムでも、未延伸フィルムでも良いが、強度を向上させる目的で、一軸方向または二軸方向に延伸したフィルムが好ましい。該基材の厚さは、通常、2.5～50 μm 程度が適用できるが、2.5～12 μm が好適で、4～6 μm が最適である。これ以上の厚さでは、サーマルヘッドの熱の伝達が悪く、本発明にあるような詳細なドットを転写させることは困難となる。これ以下では、機械的強度が不足する。該基材は、これら樹脂の少なくとも1層からなるフィルム、シート、ボード状として使用する。通常は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系のフィルムが、耐熱性、機械的強度がよいので好適に使用され、ポリエチレンテレフタレートが最適である。該基材は、塗布に先立って塗布面へ、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレーム処理、プライマー（アンカーコート、接着促進剤、易接着剤とも呼ばれる）塗布処理、予熱処理、除塵埃処理、蒸着処理、アルカリ処理、などの易接着処理を行ってもよい。また、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を加えても良い。

【0024】

（転写箔の剥離層）基材11へ、必要に応じて剥離層13を介して、レリーフ形成層15を設ける。剥離層13は該熱可塑性樹脂を必要に応じて電離放射線硬化性樹脂へ混合し、電離放射線で硬化することによって、基材と適度に接着し、また、サーマルヘッドの熱負荷時には、容易に剥離して被転写体（媒体）へ転写して、微細なドットが印字できる。

【0025】

即ち、転写箔の時には、転写箔の輸送、取扱い、プリンタへの装荷操作時の振動や衝撃でレリーフ形成層が脱落せず、転写プリント時には容易に基材から剥離して転写することができる。基材への接着力が不十分の場合は、転写箔の輸送、

取扱い、プリンタへの装荷操作時の振動や衝撃でレリーフ形成層が脱落してしまう。あるいは転写時にドット間の箔皮膜が残るバリが発生する。また、熱可塑性樹脂の含有量が多過ぎると、基材への接着力が良過ぎるため、転写プリント時に、基材から剥離せずに転写することができない。

【0026】

剥離層 13 を設ける場合は、レリーフ形成層 15 は電離放射線硬化樹脂からなり、剥離層 13 は、電離放射線硬化性樹脂へ熱可塑性樹脂を含有させ、その含有率は、剥離層組成物中の含有率で電離放射線硬化性樹脂が 90～99.9 質量%、熱可塑性樹脂が 0.1～10 質量%とする。また、剥離層 13 に用いる電離放射線硬化性樹脂は、レリーフ形成層 15 の電離放射線硬化性樹脂と実質的に同じであればよい。ここで実質的とは、基本骨格や反応機構が同じであればよく、置換基や鎖長が異なってもよい。さらに、含有率の計算では、電離放射線硬化性樹脂に添加されて反応する反応性モノマー、離型剤等は電離放射線硬化性樹脂量に含めるものとし、以下同様とする。

【0027】

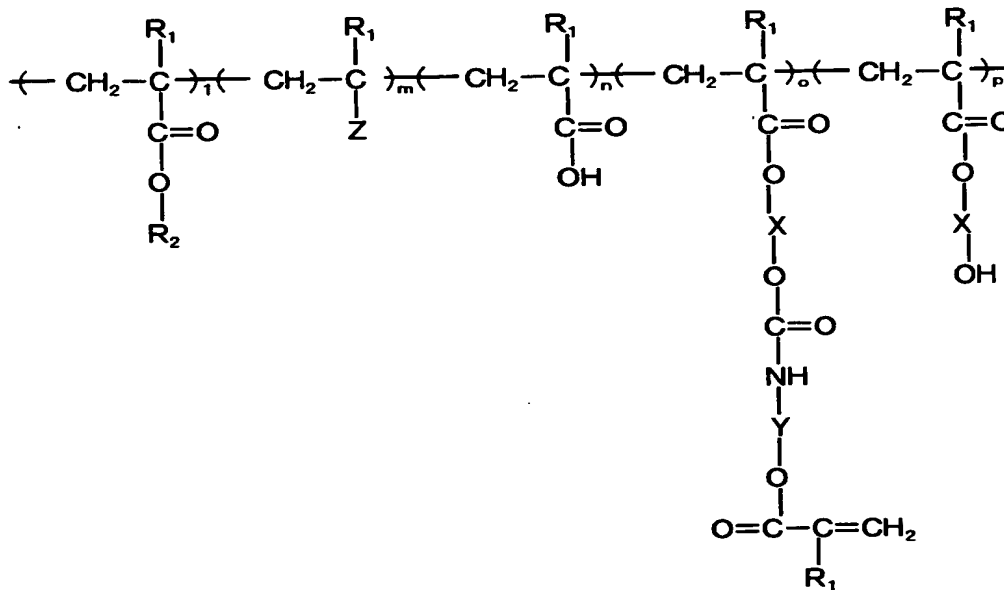
剥離層 13 を設けない場合は、レリーフ形成層 15 は電離放射線硬化性樹脂からなり熱可塑性樹脂は含有させないものとする。また、剥離層 13 としてレリーフ形成層 15 の電離放射線硬化性樹脂と実質的に同じ電離放射線硬化性樹脂を用いることで、剥離層 13 とレリーフ形成層 15 とを実質的に 1 つの層としてもよい。

【0028】

(転写箔のレリーフ形成層) 電離放射線硬化樹脂 (レリーフ形成層 15) としては、例えば、エポキシ変性アクリレート樹脂、ウレタン変性アクリレート樹脂、アクリル変性ポリエステル等が適用でき、好ましくはウレタン変性アクリレート樹脂で、特に下記の一般式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂が好ましい。

【0029】

【化1】



こので、6個の R_1 は夫々互いに独立して水素原子またはメチル基を表わし、 R_2 は炭素数が1～16個の炭化水素基を表わし、XおよびYは直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表わす。1、m、n、o及びpの合計を100とした場合に、1は20～90、mは0～80、nは0～50、o+pは10～80、pは0～40の整数である。

【0030】

上記式(1)で表わされるウレタン変性アクリル系樹脂は、例えば、好ましい1例として、メタクリル酸メチル20～90モルとメタクリル酸0～50モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10～80モル、Zとしてイソボルニルメタクリレート0～80モルとを共重合して得られるアクリル共重合体であって、該共重合体中に存在している水酸基にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(2-イソシアネートエチルメタクリレート)を反応させて得られる樹脂である。

【0031】

従って、上記メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが共重合体中に存在している全ての水酸基に反応している必要はなく、共重合体中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位の水酸基の少なくとも10モル%以上、好ましくは50モル%以上がメタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応していればよ

い。上記の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートに代えて、又は併用して、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基を有するモノマーも使用することができる。

【0032】

以上の如く、水酸基含有アクリル系樹脂中に存在している水酸基を利用して、分子中に多数のメタクリロイル基を導入したウレタン変性アクリル系樹脂を主成分とする樹脂組成物によって、例えば、回析格子等を形成する場合には、硬化手段として紫外線や電子線等の電離放射線が使用でき、しかも高架橋密度でありながら柔軟性および耐熱性等に優れた回析格子等を形成することができる。

【0033】

上記式(1)で表されるウレタン変性アクリル系樹脂は、前記共重合体を溶解可能な溶剤、例えば、トルエン、ケトン、セロソルブアセテート、ジメチルスルフォキサイド等の溶媒に溶解させ、この溶液を攪拌しながら、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下及び反応させることにより、イソシアネート基がアクリル系樹脂の水酸基と反応してウレタン結合を生じ、該ウレタン結合を介して樹脂中にメタクリロイル基を導入することができる。この際使用するメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの使用量は、アクリル系樹脂の水酸基とイソシアネート基との比率で水酸基 1 モル当たりイソシアネート基 0.1～5 モル、好ましくは 0.5～3 モルの範囲になる量である。なお、上記樹脂中の水酸基よりも当量以上のメタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用する場合には、該メタクリロイルオキシエチルイソシアネートは樹脂中のカルボキシル基とも反応して $-CONH-CH_2CH_2-$ の連結を生じることもあり得る。

【0034】

上記式(1)における Z は、上記のウレタン変性アクリル系樹脂を改質するために導入することができ、例えばフェニル基、ナフチル基等の芳香族環或いはピリジン等の複素芳香族環を有するモノマー、(メタ)アクリロイル変性シリコー

ンオイル（樹脂）、ビニル変性シリコンオイル（樹脂）等の重合性二重結合基を有するシリコンオイル（樹脂）、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の長鎖アルキル基を有するモノマー、 γ -（メタ）アルコキシプロピルトリメトキシシラン等の珪素含有基を有するモノマー、2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチルアクリレート、ヘプタデカフロロデシル（メタ）アクリレート等のフッ素系含有基を有するモノマー等の離型性を付与するモノマー、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、EO変性ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等の嵩高い構造を有するモノマー、アクリロイルモルフォリン、ビニルピロリドン或いはビニルカプロラクトン等の環状親水性基を有するモノマー等いずれも用いることができる。

【0035】

以上の例は、前記一般式（1）において、全ての R_1 及び R_2 がメチル基であり、X及びYがエチレン基である場合であるが、本発明は、これらに限定されず、6個の R_1 は夫々独立して水素原子又はメチル基であってもよく、更に R_2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -又は*i s o*-プロピル基、 n -、*i s o*-又は*t e r t*-ブチル基、置換又は未置換のフェニル基、置換又は未置換のベンジル基等が挙げられ、X及びYの具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ジエチレン基、ジプロピレン基等が挙げられる。このようにして得られる本発明で使用するウレタン変性アクリル系樹脂の全体の分子量としては、GPCで測定した標準ポリスチレン換算の平均分子量が1万～20万、更に2～4万であることがより好ましい。

【0036】

更に、硬化後の電離放射線硬化樹脂層（レリーフ形成層15）の柔軟性、粘度を調整するために、本発明の電離放射線硬化性樹脂には、通常の熱可塑性樹脂や、アクリル系およびその他の単官能または多官能のモノマー、オリゴマー等を包含させることができる。例えば、単官能ではテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のモノ（メタ）アクリレート、2官能以上では、骨格構造で分類す

るとエポキシ変性ポリオール（メタ）アクリレート、ラクトン変性ポリオール（メタ）アクリレート等のポリオール（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、その他ポリブタジエン系、イソシアヌール酸系、ヒダントイン系、メラミン系、リン酸系、イミド系、フォスファゼン系等の骨格を有するポリ（メタ）アクリレートであり、紫外線、電子線硬化性である様々なモノマー、オリゴマー、ポリマーが利用できる。

【0037】

官能基数は、特に限定されるものではないが、官能基数が3より小さいと耐熱性が低下する傾向があり、レリーフ形成層15の1部に傷が入ったり、レリーフ面が白濁する、また、20以上では柔軟性が低下する傾向があるため、特に3～20官能のものが好ましい。

【0038】

上記モノマー或いはオリゴマーは、複数を組み合わせて用いてもよい。その使用量は、上記ウレタン変性アクリル系樹脂100質量部当たり、5～90質量部の範囲、好ましくは10～70質量部の割合で使用する。モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲未満では、得られる電離放射線硬化樹脂層の強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材11に対する密着性が十分とはいえず、一方、モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲を超えると表面のタックが高くなり、ブロッキングを引き起こしたり、レリーフホログラムや回折格子等のレリーフ複製時に版（プレススタンパー）に材料の一部が残って（当業者が版取られと呼ぶ現象）、反復したレリーフ複製性（エンボス性）が低下する等の点で好ましくない。

【0039】

さらに、電離放射線硬化性樹脂層（レリーフ形成層15）へレリーフを形成（複製）する際には、レリーフ形成層15面へ表面に凹凸レリーフが形成されているスタンパ（金属版、又は樹脂版）を圧着して、該凹凸レリーフをレリーフ形成層15へ形成（複製）する。この時に、スタンパがレリーフ形成層15から容易に引き剥がせるように、予めレリーフ形成層15へ離型剤を含有させてもよい。

該離型剤としては、公知の離型剤が適用でき、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロン（登録商標）パウダー等の固形ワックス、弗素系、リン酸エステル系の界面活性剤、シリコン等であり、特に好ましくは、離型剤は変性シリコンである。具体的には、変性シリコンオイル側鎖型、変性シリコンオイル両末端型、変性シリコンオイル片末端型、変性シリコンオイル側鎖両末端型、トリメチルシロキシケイ酸を含有するメチルポリシロキサン（シリコンレジンと称されている）、シリコングラフトアクリル樹脂、及びメチルフェニルシリコンオイル等がある。

【0040】

上記シリコンオイルの中でも、反応性シリコンオイルは、電離放射線で硬化時に樹脂と反応し結合して一体化する。従って、後にレリーフ凹凸が形成されたレリーフ形成層 15 の表面にブリードアウト（しみ出る）しない。この特徴的な性能は、レリーフ形成層 15 と、そのレリーフ表面に設けた反射層 17 との密着性を著しく向上できる。上記離型剤の使用量は、電離放射線硬化性樹脂 100 質量部当たり約 0.1～50 質量部の範囲、好ましくは約 0.5～10 質量部の範囲で使用する。離型剤の使用量が上記範囲未満では、プレススタンパーと電離放射線硬化樹脂層との剥離が不十分であり、プレススタンパーの汚染を防止することが困難である。一方、離型剤の使用量が上記範囲を超えると、組成物の塗工時にはじきが発生して塗膜面の面が荒れたり、基材又は反射層との密着性が悪くなったり、転写時にレリーフ形成層 15 皮膜が破壊（膜強度が弱くなりすぎる）を引き起こすので好ましくない。

【0041】

さらにまた、硬化後の電離放射線硬化樹脂層（レリーフ形成層 15）の、耐熱性、膜強度、及び反射層 17 との密着性を向上させるために、本発明の電離放射線硬化樹脂には、予め有機金属カップリング剤を含有させてもよい。該有機金属カップリング剤としては、公知のシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤がある。

このような有機金属カップリング剤は、電離放射線硬化性樹脂 100 質量部あたり、0.1～10 質量部の範囲で使用する事が好ましい。

【0042】

上記の電離放射線硬化性樹脂は、レリーフを形成後に、電離放射線を照射して硬化（反応）させると電離放射線硬化樹脂（レリーフ形成層 15）となる。電離放射線としては、紫外線（UV）、可視光線、ガンマ線、X線、または電子線（EB）などが適用できるが、紫外線（UV）が好適である。電離放射線で硬化する電離放射線硬化性樹脂は、紫外線硬化の場合は光重合開始剤、及び／又は光重合促進剤を添加し、エネルギーの高い電子線硬化の場合は添加しないで良く、また、適正な触媒が存在すれば、熱エネルギーでも硬化できる。

【0043】

（レリーフ形成層の開始剤）光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルメウラムモノサルファイド、チオキサントン類などが適用できる。また、必要に応じて、光増感剤、光重合促進剤を添加する。このような光重合開始剤、及び光増感剤の含有量は、前記ウレタン変性アクリル系樹脂 100 質量部当たり約 0.5～10 質量部の範囲で使用する事が好ましい。

【0044】

本発明の電離放射線硬化性樹脂組成物には、上記の各成分に加えて、ハイドロキノン等のフェノール類、ベンゾキノン等のキノン類、フェノチアジン等、銅類等の重合防止剤を配合すると貯蔵安定性が向上する。更に、必要に応じて、促進剤、粘度調節剤、界面活性剤、消泡剤等の各種助剤を配合してもよい。また、スチレン・ブタジエンラバー等の高分子体を配合することも可能である。

【0045】

前述したように、剥離層 13 を設ける場合は、レリーフ形成層 15 は電離放射線硬化樹脂からなり、剥離層 13 は、電離放射線硬化性樹脂へ熱可塑性樹脂を含有させる。剥離層 13 を設けない場合は、レリーフ形成層 15 の電離放射線硬化性樹脂へ熱可塑性樹脂を含有させない。該熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、塩化ビニール-酢酸ビニール共重合体が適用でき、少なくとも 1 種を用いる。この剥離層 13 の厚さは、通常は 0.1～10 μm 程度、好ましくは 0.2～5 μm である。

【0046】

剥離層 13 を設ける場合は、レリーフ形成層 15 は電離放射線硬化樹脂からなり、剥離層 13 は、基材との密着性を上げるため電離放射線硬化性樹脂へ熱可塑性樹脂を含有させ、その含有率は、剥離層組成物中の含有率で電離放射線硬化性樹脂が 90～99.9 質量%、熱可塑性樹脂が 0.1～10 質量%とする。基材 11 との密着力が不十分の場合は、転写箔状態での取扱い中に、レリーフ形成層 15 が脱落したりドット間にバリが発生する恐れがある。一方、熱可塑性樹脂の使用量が上記範囲を超えると、基材 11 との密着力が強過ぎて、サーマルヘッドでの転写時に転写しなかったり、ドットが欠けたりするので、好ましくない。このレリーフ形成層 15 の厚さは、通常は 0.1～30 μm 程度、好ましくは 0.2～5 μm である。

【0047】

剥離層 13 を設けない場合の転写箔は、レリーフ形成層 15 の電離放射線硬化性樹脂へは熱可塑性樹脂を含有させない。この場合、レリーフ形成層 15 の厚さは、通常は 0.2～30 μm 程度、好ましくは 0.5～10 μm である。

【0048】

(転写箔の反射層) 反射層 17 は、ホログラム又は回折格子等のレリーフ構造を設けたレリーフ形成層 15 面のレリーフへ反射層 17 へ設けることにより、ホログラムの再生像及び／又は回折格子などが明瞭に視認できるようになる。該反射層 17 として、光を反射する金属を用いると不透明タイプとなり、レリーフ形成層 15 面と屈折率に差のある透明金属化合物を用いると透明タイプとなる。反射層 17 としては、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Ge、Al、Mg、Sb、Pb、Pd、Cd、Bi、Sn、Se、In、Ga、Rb等の金属、及びその酸化物、硫化物、窒化物等の薄膜を単独又は複数を組み合わせてもよい。好ましい金属としてはアルミニウム、クロム、ニッケル、金、銀である。

【0049】

また、透明タイプの反射層 17 としては、レリーフ形成層 15 面と屈折率に差のある透明金属化合物を用いる。その光学的な屈折率がレリーフ形成層のそれと

は異なることにより、ほぼ無色透明な色相で、金属光沢が無いにもかかわらず、ホログラム等のレリーフを視認できる。該反射層 17 の屈折率としては、レリーフ形成層 15 面との屈折率の差が大きいほど効果があり、屈折率の差が 0.3 以上、好ましくは 0.5 以上、さらに好ましくは 1.0 以上である。例えば、ZnS、TiO₂、Al₂O₃、Sb₂O₃、SiO、TiO、SiO₂、ITO、等が適用でき、好ましくは、ITO、又は酸化スズで、屈折率はいずれも 2.0 であり、十分な屈折率の差を有している。また、屈折率が小さいものでは、LiF、MgF₂、AlF₂などがある。なお、この透明とは、可視光が十分透過すれば良く、無色または有色で透明なものも含まれる。

【0050】

上記の金属及び透明金属化合物の薄膜形成は、いずれも 10～5000 nm 程度、好ましくは 20～2000 nm の厚さになるよう、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの真空薄膜法で得られる。反射層 17 の厚さがこの範囲未満では、光がある程度透過して効果が減じ、また、その以上では、反射効果は変わらないので、コスト的に無駄である。ラメ効果の点では、金属薄膜が好ましい。

【0051】

(転写箔の接着層) 接着層 19 は熱で熔融又は軟化して接着する熱接着型接着剤が適用でき、例えば、アイオノマー樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂、エチレン - (メタ) アクリル酸共重合体、エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩ビ系樹脂、酢ビ系樹脂、塩ビ酢ビ系樹脂、アクリル系・メタクリル系などの (メタ) アクリル系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、マレイン酸樹脂、ブチラール系樹脂、アルキッド樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、フェノール系樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミン - アルキッド樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニールエーテル樹脂、シリコーン樹脂、ゴム系樹脂などが適用でき、これらの樹脂を単独または複数を組み合わせて使用する。

【0052】

これらの接着層 19 の樹脂は、塩ビ系樹脂、酢ビ系樹脂、塩ビ酢ビ共重合体系

樹脂、被転写材との親和性を考慮して選択される。一般的には、接着力などの点で、アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂が好適である。接着層 17 の厚さは、通常は $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。接着層 19 の厚さは、この範囲未満では、被転写体との接着力が不足して脱落し、また、その以上では、接着効果は十分でその効果は変わらないのでコスト的に無駄であり、さらには、サーマルヘッドの熱を無駄に消費してしまう。さらにまた、接着層 19 へは、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を、適宜加えてもよい。充填剤としては、シリカ、炭酸カルシウムなどの体質顔料が適用できる。特に体質顔料の添加は、箔切れを良化させる。帯電防止剤としては、非イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤などや、ポリアミドやアクリル酸誘導体などが適用できる。

【0053】

(転写箔の耐熱保護層) さらにまた、基材の剥離層又はレリーフ形成層と反対面へ、耐熱保護層 21 を設けてもよい。耐熱保護層 21 は、耐熱性のある熱可塑性樹脂バインダーと、熱離型剤または滑剤のはたらきをする物質とを、基本的な構成成分とする。耐熱性のある熱可塑性樹脂バインダーとしては、広い範囲から選ぶことが出来るが、好適な例をあげれば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、酢酸セルロース、フッ化ビニリデン樹脂、ナイロン、ポリビニルカルバゾール、塩化ゴム、環化ゴム及びポリビニルアルコールがある。これらの樹脂は、ガラス転移点が 60°C 以上のもの、または OH 基または COOH 基を有する熱可塑性樹脂にアミノ基を 2 個以上有する化合物またはジイソシアネートもしくはトリイソシアネートを加えて若干の架橋硬化を起させたものが好ましいことが経験的に知られている。

【0054】

上記の熱可塑性樹脂に配合する、熱離型剤または滑剤は、ポリエチレンワックス、パラフィンワックスの様なワックス類、高級脂肪酸のアミド、エステル又は塩類、高級アルコール及びレシチン等のリン酸エステル類ような加熱により溶融

してその作用をするものと、フッ素樹脂や無機物質の粉末のように、固体のまま
で役立つものがある。尚、これらの滑剤又は熱離型剤に加えて、他の離型剤、
例えば、フッ素含有樹脂の粉末、グアナミン樹脂の粉末及び木粉のいずれかを併
用することも出来、この場合には更に高い効果が得られる。

【0055】

耐熱保護層 21 を形成する組成物は前記の熱可塑性樹脂バインダー 100 質量
部に対し、上記の滑剤又は熱離型剤の作用をする物質を 10～100 質量部の割
合で配合して形成する。基材への適用は、適宜の溶剤で練ってインキとし、一般
のコーティング剤の塗布方法と同様に、例えばロールコーティング法、グラビア
コーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法等の
コーティング法により、基体のレリーフ形成層でない面に、固形分 0.1～4 g
/m²程度により塗布し、乾燥することによって行えばよい。

【0056】

基材シートと耐熱保護層 21 の付着を確実にするために、予め基体 11 上にプ
ライマー層を設けてもよい。プライマー層には、帯電防止剤を配合して、帯電防
止処理を施すことができる。更に、プライマー層は、適宜の溶剤を利用してイン
キ形態として塗布するが、プライマー層の樹脂を水分散性または水溶性とするこ
とができる。溶剤が水であれば、乾燥によって気体となって排出されるが、大気
の環境を汚染することもない。また、一般に水分散系の樹脂は、一旦製膜される
と再溶解しにくく、さらにこの層に接して耐熱保護層 21 を形成する場合にその
溶剤におかされにくいため、安定した性能を発現することができる。

【0057】

このように、耐熱保護層 21 を有する転写箔とすることで、被転写体の対象が
拡大し、又は転写（印字、プリント）速度の高速化に伴って、該転写箔の耐熱保
護層 21 面からサーマルヘッドによる加熱印字を行なうときに、この操作を十分
な転写効率を得るために必要される高エネルギーの下で行なっても、基体とサー
マルヘッドとが熱融着してしまう所謂スティッキングが発生することがない。

【0058】

（転写箔の製造方法）次に、本発明に使用する転写箔リボンの製造方法につい

て説明する。基材／剥離層／レリーフ形成層／反射層が、順次積層されている転写箔の製造方法において、(a) 基材へ剥離層を設ける工程、(b) 該剥離層面へレリーフ形成層を設ける工程、(c) 該レリーフ形成層へレリーフを賦形する工程、(d) 該レリーフ及び剥離層へ電離放射線を照射する工程、(e) レリーフ面へ反射層を設ける工程からなる転写箔リボンの製造方法である。本発明の転写箔 1 は、基材 11 の一方の面へ、剥離層 13、レリーフ形成層 15、反射層 17、接着層 19 を設けたものである。接着層 19 は被転写体へ設けてもよく必須ではないが、通常、転写箔へ設けるので、ここでの説明は、接着層 19 の形成も含めた形で説明する。

【0059】

(a) 基材 11 へ剥離層 13 を設ける工程、

基材 11 の一方の面へ、剥離層 13、レリーフ形成層 15 を設ける場合で、まず、基材 11 の一方の面へ剥離層 13 を設ける。前述したウレタン変性アクリル系樹脂の電離放射線硬化性樹脂に、必要に応じて、同じく前述した、単又は多官能のモノマーやオリゴマー、離型剤、有機金属カップリング剤、光開始剤などの各種添加剤を加えて、さらに基材との適切な密着を確保するために、熱可塑性樹脂を剥離層組成物中の含有率で 0.1～10 質量%を含有させて、有機溶媒へ溶解又は分散させて、電離放射線硬化性樹脂組成物（インキ）とする。

【0060】

なお、電離放射線硬化性樹脂とは、電離放射線を照射しない硬化する前の前駆体であり、電離放射線硬化樹脂とは、電離放射線を照射して硬化した後の樹脂である。該電離放射線硬化性樹脂組成物（インキ）を、公知のコーティング法又は印刷法で塗布し乾燥する。コーティング法としては、例えば、ロールコート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、などが適用できる。印刷法としては、例えば、凹版印刷、孔版印刷、フレキソ印刷、樹脂凸版印刷、グラビ印刷、グラビアオフセット印刷などがある。

【0061】

次に、(b) 該剥離層面 13 へ、レリーフ形成層 15 を設ける工程である。レ

リーフ形成層 15 としては、前述したウレタン変性アクリル系樹脂の電離放射線硬化性樹脂に、必要に応じて、同じく前述した、単又は多官能のモノマーやオリゴマー、離型剤、有機金属カップリング剤、光開始剤などの各種添加剤を加えて、有機溶媒へ溶解又は分散させて、リーフ形成層 15 組成物（インキ）とする。該リーフ形成層 15 組成物（インキ）を、公知のコーティング法又は印刷法で塗布し乾燥する。コーティング法又は印刷法としては、剥離層の形成と同様な方法が適用できる。また、硬化前の該リーフ形成層 15 面でもタックがなく、フィルムをロール状に直接巻き取ることができて、加工上極めて都合がよい。

【0062】

（c）該リーフ形成層 15 へリーフを賦形する工程、

上記のように、基材上に塗工したリーフ形成層 15 面へリーフを賦形する。リーフは、2次元または3次元画像を再生可能な表面凹凸パターン（光回折パターン）が形成されたものである。この表面凹凸パターンとしては、物体光と参照光との光の干渉による干渉縞の光の強度分布が凹凸模様で記録されたホログラムや回折格子が適用できる。ホログラムとしては、フレネルホログラム、フラウンホーファーホログラム、レンズレスフーリエ変換ホログラム、イメージホログラム等のレーザ再生ホログラム、及びレインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、さらに、それらの原理を利用したカラーホログラム、コンピュータホログラム、ホログラムディスプレイ、マルチプレックスホログラム、ホログラフィックステレオグラム、ホログラフィック回折格子などがある。

【0063】

（リーフの形成）回折格子としては、ホログラム記録手段を利用したホログラフィック回折格子があげられ、その他、電子線描画装置等を用いて機械的に回折格子を作成することにより、計算に基づいて任意の回折光が得られる回折格子をあげることもでき、単一若しくは多重に記録しても、組み合わせで記録しても良い。

【0064】

（リーフのスタンパ）通常、賦形は、リーフ形成層 15 の表面に、リーフが形成されているスタンパ（金属版、又は樹脂版）を圧着（所謂エンボス）を

して、該レリーフをレリーフ形成層 15 へ形成（複製）した後に、スタンパを剥離することで行う。レリーフを複製するスタンパは、マスターそのものも使用できるが、摩耗や損傷の恐れがあるため、アナログレコード等におけるのと同様、マスターに金属メッキまたは紫外線硬化樹脂を塗布し、紫外線を照射して硬化させて剥がす等の方法（当業者では 2P 法と呼ぶ）により、金属又は樹脂による複製を行ない、複製された型（スタンパ）を使用して商業的複製を行なう。

【0065】

（レリーフの複製）商業的複製の方法は、金型又は樹脂型のスタンパを用いて、レリーフ形成層 15 の表面へエンボスしてレリーフを複製した後に電離放射線を照射するか、又は、エンボス中に電離放射線を照射してからスタンパを剥離することでレリーフを複製する。この商業的な複製は、長尺状で行うことで連続な複製作業ができる。本発明では、前述したように、レリーフ形成層 15 へ離型剤などの添加剤を含有させることで、例えば、回析格子等をエンボス加工する時でも、スタンパが汚染せず、スタンパがレリーフ形成層 15 からの剥離性を良好にし、スタンパを長期間連続して使用（反復エンボス性）できる。

【0066】

（d）該レリーフ及び剥離層へ電離放射線を照射する工程、
レリーフ形成層 15 の表面へ、スタンパでエンボス中、又はエンボス後に、若しくはエンボス中及びエンボス後に、電離放射線を照射して、電離放射線硬化性樹脂を硬化させる。該電離放射線としては、紫外線（UV）、可視光線、ガンマ線、X 線、または電子線（EB）などが適用できるが、紫外線（UV）が好適である。

【0067】

（UV 照射）紫外線を照射する紫外線（UV）ランプは、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプが適用でき、紫外線硬化性樹脂組成物に応じて、適宜波長を選択すれば良い。その照射量は、組成物の材質や量と、UV ランプの出力と、加工速度に応じて照射すれば良い。好ましくは、紫外線の波長は 300 nm 以下の領域を含まないものであり、300 nm 以下、特に 254 nm の波長を照射すると過度の架橋反応のためか基材と剥離層の適切な剥離が得られなくなる。そのた

め、高圧水銀灯を用いる場合でも 300 nm 以下の波長の光強度を 300～400 nm の光強度に対して 99% 以上カットできるような波長選択性フィルターをつけて照射することで基材 11 と剥離層 13 との密着力が程よくできる。

転写箔状態での取扱いではレリーフ形成層 15 が脱落せず、かつ、サーマルプリンタのサーマルヘッドによる転写では、高速でかつ低エネルギーで、微細な面積のドットや、近接したドットが欠けず、バリの発生もなく、正確なドットを転写できる。

【0068】

(e) レリーフ面へ反射層 17 を設ける工程

反射層 17 は、公知の真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの真空薄膜法で形成する。反射層 17 面へ、接着層 19 を設ける。接着層 19 の形成は、前述の熱接着性の樹脂を溶媒へ分散または溶解した組成物（インキ）を、公知のコーティング法又は印刷法で塗布し乾燥する。コーティング法又は印刷法としては、剥離層の形成と同様な方法が適用できる。乾燥は必要に応じて、転写適性をよくするために、フィラーを添加したり、ブラッシングさせたりしてもよい。

【0069】

また、剥離層 13 を設けず、基材 11 へ直接レリーフ形成層が設けられた構成の転写箔でもよく、該転写箔リボンの製造方法は、(a) 基材へレリーフ形成層を設ける工程、それ以外は剥離層 13 のある転写箔リボンの製造方法と同じである。ここでは、(a) の工程について説明し、それ以外は省略する。

【0070】

(a) 基材 11 へレリーフ形成層 15 を設ける工程、

レリーフ形成層 15 は、剥離層を設けないようにした以外は、剥離層 13 のある転写箔リボンの製造方法に述べたレリーフ形成層 15 の形成と同様である。該組成物を溶媒へ分散または溶解した組成物（インキ）を、公知のコーティング法又は印刷法で塗布し乾燥する。コーティング法又は印刷法としては、剥離層の形成と同様な方法が適用できる。

【0071】

(ドットの転写) 以上に説明してきた、転写箔リボン、及びサーマルプリンタを用いて、転写 (印字) した画像表示媒体について説明する。

図 7 は、本発明の 1 実施例を示す面積の異なるドットが混在し、ドット密度に勾配のある画像表示媒体である。

図 8 は、本発明の 1 実施例を示す画像と強調関係を有するような画像表示媒体である。

図 9 は、本発明の 1 実施例を示すドットの組合せからなる形状の画像表示媒体である。

図 1 0 は、本発明の 1 実施例を示すドットあるいはドットの組合せからなる形状の画像表示媒体である。

本発明の画像表示媒体 1 0 5 は、少なくとも着色層を有する媒体上に、前記着色層に重ねて、レリーフホログラム又は回折格子のレリーフが形成された転写箔リボンを用いて、サーマルヘッドで複数のドットを転写したもので、該ドットの間積が $0.0001 \sim 0.09 \text{ mm}^2$ であり、あるドットの回折方向が少なくとも 1 つの近隣の他のドットと異なるようにすればよい。

ドット 1 0 1 の面積としては、 $0.0001 \sim 0.09 \text{ mm}^2$ が適用できる。この範囲未満では回折効果が発現せず、この範囲以上では複数ドットの相乗効果が薄れてラメ効果が減少する。また、この範囲のドットはサーマルヘッドの発熱素子の大きさに該当し、転写される媒体によって使い分けてもよい。つまり 0.0016 mm^2 はカードプリンタなど比較的、高解像度の要求される 600 dpi の、サーマルヘッドの 1 ドットの間積に該当し、 0.09 mm^2 は媒体が大きいポスタープリンタなどの 100 dpi の、サーマルヘッドの 1 ドットの間積に該当する。また、サーマルプリント時に、ドットへの印字エネルギーを階調とし、 $1 \sim 100\%$ の範囲で負荷することで、該プリンタの 1 ドットの間積より小さいドット間積を転写することができる。例えば、 600 dpi のサーマルプリンタの 1 ドットは 0.0016 mm^2 であるが、ドットへ負荷する印字エネルギーを減ずることで、1 ドットより小さな 0.0001 mm^2 の微細なドットを転写させることができる。

従来このような微細なドットを、サーマルヘッドで欠けることなく安定して、

転写することができなかった。

【0072】

図1では、例えば、布織模様の着色層の上に、同じ面積のドットを規則的に転写して構成したものである。該ドットのレリーフは回折格子であり、1つ1つのドットは、近隣ドットと光の回折する方向が異なっている。図1で図示したドットの縦、横、右上がり斜め、右下がり斜めは、レリーフの畝を表わし該畝の直角方向へ光が回折する。また、図7で図示したドットの波模様は、ホログラムの畝を表わし光を回折して立体像を再生する。該ドットの面積あるいはドットの組み合わせによる面積は $0.01 \sim 1.0 \text{ mm}^2$ 、その転写占有率は $5 \sim 40\%$ 、より好ましくは $10 \sim 30\%$ としたもので、媒体上の画像や模様などの着色層と相乗して、特に顕著なラメ効果を示す。驚くべくことに、金銀糸を織り込んだ実物のラメよりも、なおいっそうの意匠効果が認められた。個々のドットの面積もしくはドットの占有率はこの範囲が好ましく、この範囲未満では視認性が低下して効果が減じ、この範囲を超えるとキラキラ感が強過ぎて、着色層との相乗効果がなくなってしまう。

【0073】

図7では、面積の異なるドットが混在し、さらに、ドット密度が勾配を有している。さらにまた、1つのドット内部に光の回折する方向が異なっている複数の部分からなっている。このように、面積、回折方向の異なるドットとしたり、また、ドット密度に勾配を持たせたりすることで、特異な意匠効果を奏する。回折方向の異なるレリーフを有する転写箔リボンは、レリーフを賦形するスタンパに、回折方向の異なるレリーフを設ければよい。回折方向の異なるレリーフは、公知のレーザ光による多重撮影法、又は部分的に回折方向の異なる多数の部分で電子線描画で構成することで容易に得られる。

【0074】

図8では、着色層3の画像、文字、記号、イラスト、写真などあらゆる絵柄と協調させて、ドットを転写し形成したものである。複数のドットを並べて全体としてハート型をするように転写し形成したので、着色層3との絵柄とマッチして高い意匠性を醸し出している。

【0075】

ドット自身は、例えば、矩形や円形などの任意の形状でよく、また、複数のドットからなるドットでもよく、例えば、ハート形、菱形、星形、三日月形、円形、矩形などの面積の異なる任意な形状とし、その大きさも自由に形成することができる。図9では、ドット形状の組み合わせを種々に変化させたもので、面積の異なる星形、三日月形、ハート形、三角形などの形状を例示している。図10では、ドットあるいはドットを組合せた例を示し、図10-A～Fなどのように、種々の形状、大きさを任意とすることができる。

【0076】

【実施例】

まず、転写箔リボンを作製する。なお、例中の部または%は特に断りのない限り質量基準である。本発明で使用するウレタン変性アクリル系樹脂（電離放射線硬化性樹脂）の製造例を以下に示す。

冷却器、滴下ロートおよび温度計付きの2リットルの四つ口フラスコに、トルエン40gおよびメチルエチルケトン（MEK）40gをアゾ系の開始剤とともに仕込み、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）24.6g、メチルメタクリレート（MMA）73.7g、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート24.6g、トルエン20g、およびMEK20gの混合液を滴下ロートを経て、約2時間かけて滴下させながら100～110℃の温度下で8時間反応させた後、室温まで冷却した。

これに、2-イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電工製、カレンズMOI）27.8g、トルエン20gおよびMEK20gの混合液を加えて、ラウリン酸ジブチル錫を触媒として付加反応させた。反応生成物をIR分析によりイソシアネート基の2200 cm⁻¹の吸収ピークの消失を確認し反応を終了した。得られたウレタン変性アクリレート系樹脂の溶液は、不揮発分41.0%、該樹脂のGPC（溶剤：THF）で測定した標準ポリスチレン換算の分子量は3万、ポリマー1分子中の二重結合の平均個数は13.0モル%、であった。得られた電離放射線硬化性樹脂は、一般式（1）において、Zにジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、R1及びR2に-CH₃、X及びYに-C₂H₄-

を導入し、 n が 0 である樹脂である。

【0077】

次に、レリーフ形成層用組成物（インキ）の製造例を以下に示す。

下記の配合割合の組成物をメチルエチルケトン（MEK）で希釈して組成物の固形分を 50% に調製し、レリーフ形成層用組成物（インキ）とした。

電離放射線硬化性樹脂	100部
シリコーン（トリメチルシロキシケイ酸含有メチルポリシロキサン、KF-7312、信越化学工業社製、商品名）	1部
多官能ウレタンアクリレート（紫光UV-1700B、日本合成化学工業社製、商品名）	25部
光重合開始剤（イルガキュア907、チバススペシャルティケミカルズ社製、商品名）	5部

【0078】

次に、剥離層用組成物（インキ）の製造例を以下に示す。

下記の配合割合の組成物をメチルエチルケトン（MEK）で希釈して組成物の固形分を 50% に調製し、剥離層用組成物（インキ）とした。

電離放射線硬化性樹脂	100部
シリコーン（トリメチルシロキシケイ酸含有メチルポリシロキサン、KF-7312、信越化学工業社製、商品名）	1部
多官能ウレタンアクリレート（紫光UV-1700B、日本合成化学工業社製、商品名）	25部
光重合開始剤、イルガキュア907 （チバススペシャルティケミカルズ社製、商品名）	5部
熱可塑性樹脂（ポリエステル樹脂、バイロン29SS） （東洋紡績社製、商品名）	2部

【0079】

（転写箔リボンの製造例）

厚さ 6 μ m のポリエステルテレフタレートフィルム（F-53、東レ社製、商品名）の易接着処理面上に、フィルム速度 100 m/分 で剥離層用組成物（イン

キ) を、乾燥後の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ になるように、ロールコーターで塗工し 80°C で乾燥させて、剥離層 13 を形成した。該剥離層 13 面へ、フィルム速度 50 m/分 でレリーフ形成層用組成物 (インキ) を、乾燥後の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ になるように、グラビアリバースコーターで塗工し 100°C で乾燥させて、レリーフ形成層 15 を形成し、得られたフィルムは常温ではべとつかず、巻取状態で保管や後加工ができる。

該レリーフ形成層 15 面へスタンプを加圧 (エンボス) してレリーフを賦形する。別途、電子線を用いて、回折方向が異なる一辺が $50 \mu\text{m}$ の正方形からなる回折格子を、隣接する正方形の回折方向と一致させないで敷き詰めるように描画したマスター回折格子を用いて作ったマスターレリーフから、2P法で複製したスタンプを複製装置のエンボスローラーに貼着して、 150°C で相対するローラーと間で加熱プレス (エンボス) して、微細な凹凸パターンからなる回折格子のレリーフを賦形させた。賦形後直ちに、紫外線の出力窓をパイレックス (登録商標) ガラスとした高圧水銀灯で、波長が 300 nm 以下の領域をほとんどカットした紫外線を照射して硬化させた。該レリーフ面へ真空蒸着法によりアルミニウムを厚さ 30 nm に蒸着して、反射型の回折格子を形成した。該レリーフ面へ、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の接着剤をグラビアコートで塗工し 100°C で乾燥して、厚さが $0.2 \mu\text{m}$ の接着層を形成して転写箔を得た。該転写箔を所定幅にスリットして、カセットへ装填して転写箔リボンを得た。

【0080】

(実施例 1)

以上で得た転写箔リボンを、一般的なサーマルプリンタ (300 dpi) に装荷して、昇華転写型サーマルプリンタで形成した着色層上に転写して 0.017 mm^2 のドットをした図 10-A の画像表示媒体を得た。

【0081】

(実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 2)

ドット面積及びドットパターンを、表 1 のようにした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 3 の画像表示媒体を得た。

【0082】

【表 1】

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ドット面積(mm ²)	0.014	0.09	0.026	0.004	1.4	0.12	0.00008
転写占有率	25%	25%	25%	25%	25%	60%	25%
ドットパターン	図10-A	図10-B	図10-B	図10-A	図10-B	図10-C	図10-A
評 価	ラメ効果	あり	あり	あり	△	△	なし
	着色層識別性	○	○	○	△	△	○
	ホログラム意匠性	○	○	○	○	○	×

【0083】

(実施例 5～7)

ドット面積、ドットパターンを表2のように、した以外は、実施例1と同様にして、実施例5～7の画像表示媒体を得た。

【0084】

【表 2】

項 目	実施例5	実施例6	実施例7
ドット面積 (実測値、単位mm ²)	0.017と 0.12とが混在	0.017の組合せ (0.051)	0.03の組合せ(0.15)と 0.012とが混在
ドットパターン	図10-D	図10-E	図10-F
評 価	ラメ効果	あり	あり
	着色層識別性	○	○
	ホログラム意匠性	○	○

【0085】

得られた画像表示媒体は、ラメ効果、着色層識別性、ホログラム意匠性の度合で評価した。ラメ効果は画像表示媒体を目視で観察して、ラメ効果が認められるものを「有」とし、認められないものを「なし」とした。着色層識別性、ホログラム意匠性は目視で観察して、認められるものを合格とし「○」を、認められないものを不合格とし「×」とした。

【0086】

評価結果は、表1～2にの下欄に記載した。実施例1～3、5～7では転写部

の一部又は全部にラメ効果が認められ、着色層識別性、ホログラム意匠性も問題なかった。また、実施例 4 ではラメ効果はやや低下するも実用上は充分であり、着色層識別性、ホログラム意匠性は問題なかった。比較例 1、2 では、ラメ効果が不充分であり、かつ、着色層識別性は若干、劣っていた。比較例 3 ではラメ効果が不充分であり、ホログラム意匠性も不充分であった。

【0 0 8 7】

【発明の効果】

以上のように、本発明の画像表示媒体によれば、媒体あるいは媒体上の画像や模様などの着色層と相乗して、ラメ効果などの特異な装飾効果を発現し、また、媒体上の模様や写真の輪郭を、ハートマークとしたり、グラデーションとしたり、ドットの組み合わせのより種々の形状にできて、高い意匠性が得られる。

さらに、本発明の画像表示媒体の製造方法によれば、汎用のサーマルプリンタで、多数の転写箔を必要とせず、最少回の転写作業で、バリや欠けのない微細なドットを極めて容易に転写することができる。また、個々の媒体へ可変ドットを転写でき、さらに、オンデマンドでリアルタイムで情報を転写することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の 1 実施例を示す画像表示媒体の模式的な平面図及び断面図である。

【図 2】 本発明の 1 実施例を示す画像表示媒体の模式的な断面図である。

【図 3】 本発明の 1 実施例を示す画像表示媒体の模式的な断面図である。

【図 4】 本発明の 1 実施例を示す転写箔の模式的な断面図である。

【図 5】 本発明の 1 実施例を示す転写箔の模式的な断面図である。

【図 6】 本発明の 1 実施例を示す転写箔の模式的な断面図である。

【図 7】 本発明の 1 実施例を示す面積の異なるドットが混在し、ドット密度に勾配のある画像表示媒体である。

【図 8】 本発明の 1 実施例を示す画像と強調関係を有するような画像表示媒体である。

【図 9】 本発明の 1 実施例を示すドットの組合せからなる形状の画像表示媒体である。

【図 1 0】 本発明の 1 実施例を示すドットあるいはドットの組合せからなる形状の画像表示媒体である。

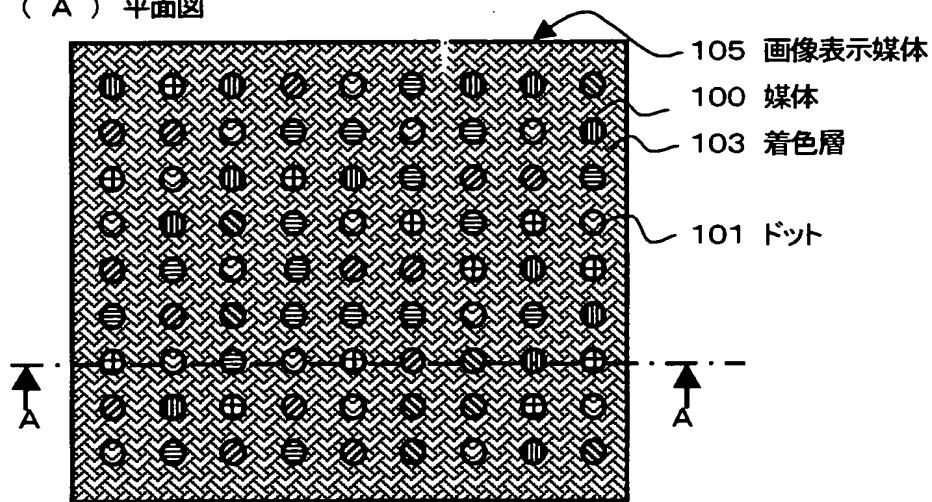
【符号の説明】

- 1 転写箔
- 1 1 基材
- 1 3 剥離層
- 1 5 レリーフ形成層
- 1 7 反射層
- 1 9 接着層
- 2 1 耐熱保護層
- 1 0 0 媒体
- 1 0 1 ドット
- 1 0 3、1 0 3 A、1 0 3 B 着色層
- 1 0 5 画像表示媒体

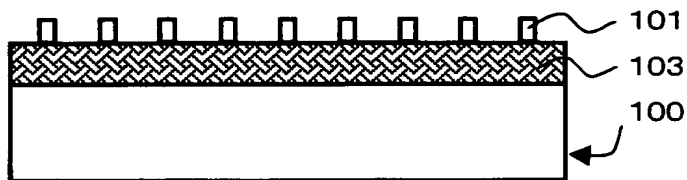
【書類名】 図面

【図 1】

(A) 平面図



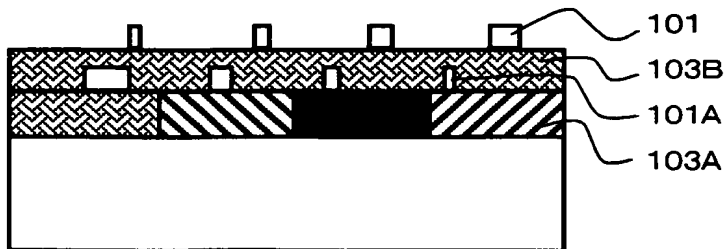
(B) AA断面図



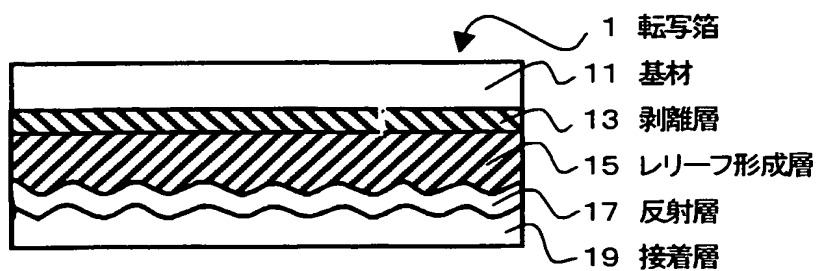
【図 2】



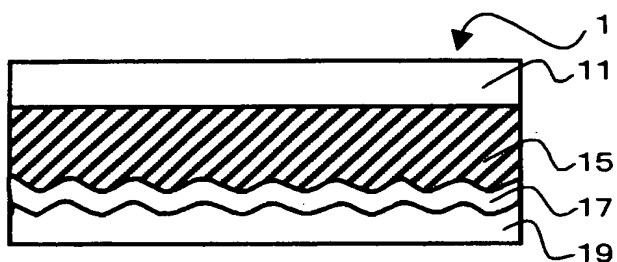
【図 3】



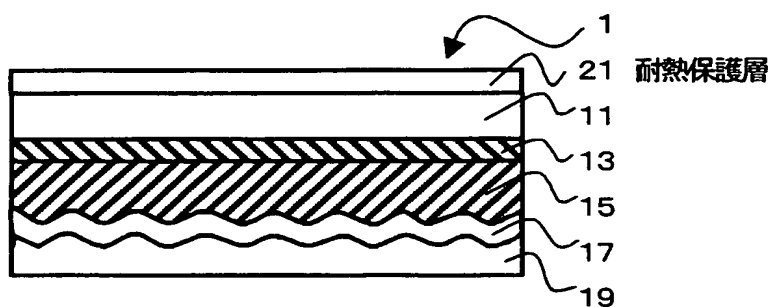
【図 4】



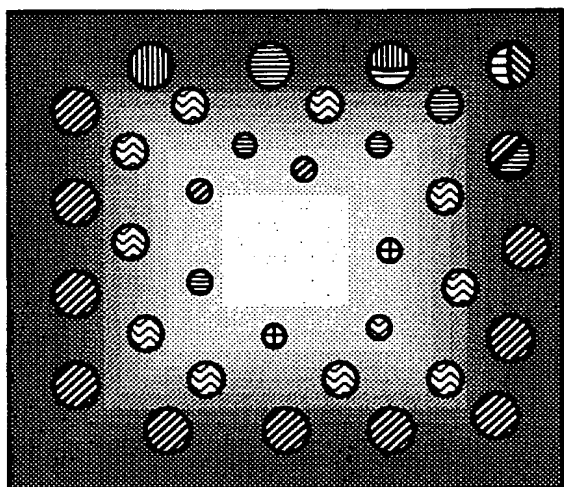
【図 5】



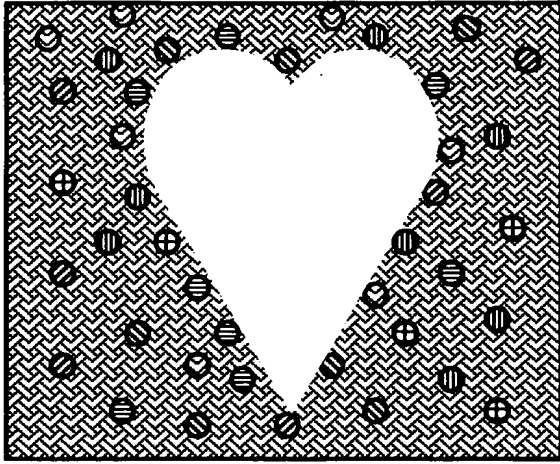
【図 6】



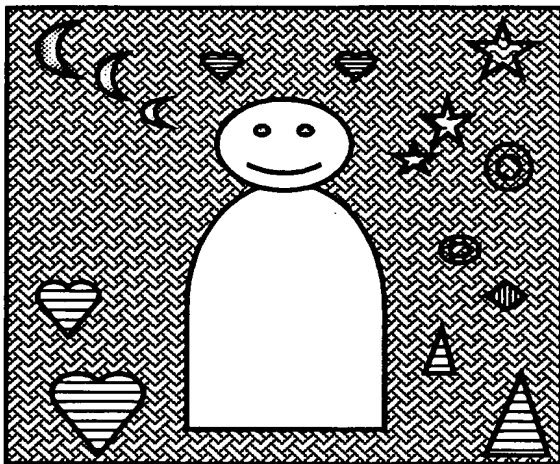
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

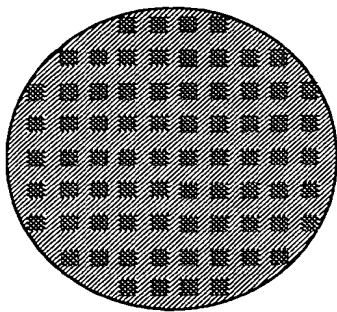


図 10-A

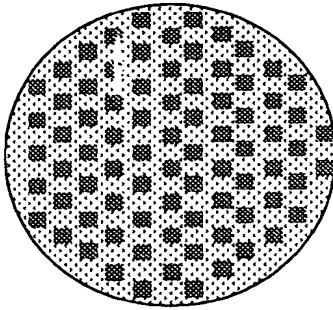


図 10-B

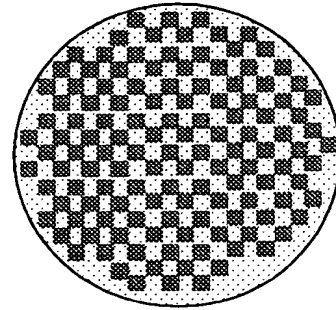


図 10-C

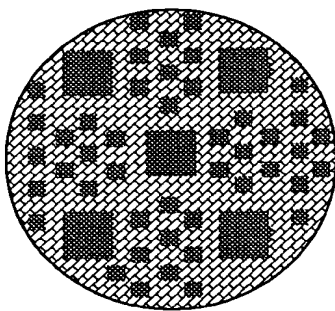


図 10-D

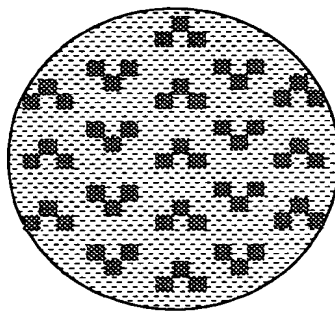


図 10-E

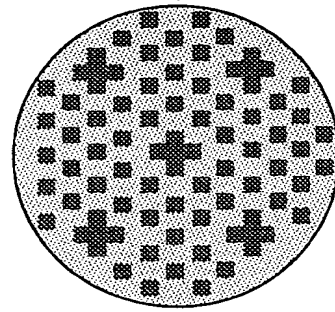


図 10-F

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

媒体上の画像や模様などの着色層と相乗して、ラメ効果などの特異な装飾効果を発現する画像表示媒体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

少なくとも着色層を有する媒体に、前記着色層を重ねて、ドットの面積が $0.0001 \sim 0.09 \text{ mm}^2$ で、レリーフホログラム又は回折格子が反射層を有し、あるドットの回折方向が少なくとも 1 つの近隣の他のドットと異なる複数のドットを形成し、また、複数のドットは面積の異なるドットが混在しているか、ドット密度が勾配を有する画像表示媒体、及びその製造方法を特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 6 3 1 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社